Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002314

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-039882

Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



17.02.2005

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 2月17日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-039882

[ST. 10/C]:

[JP2004-039882]

出 願 人 Applicant(s):

東レ株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 1月25日

)· [1]

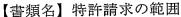


特許願 【書類名】 BPR204-032 【整理番号】 特許庁長官殿 【あて先】 B29C 41/00 【国際特許分類】 【発明者】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛 【住所又は居所】 工場内 関戸 俊英 【氏名】 【発明者】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛 【住所又は居所】 工場内 仙波 竜也 【氏名】 【特許出願人】 【識別番号】 000003159 東レ株式会社 【氏名又は名称】 榊原 定征 【代表者】 【代理人】 【識別番号】 100091384 【弁理士】 伴 俊光 【氏名又は名称】 【手数料の表示】 012874 【予納台帳番号】 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】 【物件名】 明細書 1 図面 1

【物件名】

【物件名】

要約書 1



【請求項1】

強化繊維と樹脂から構成される繊維強化樹脂であって、少なくとも片側の表層の連続繊維基材の真下がランダムマット層からなることを特徴とする繊維強化樹脂。

【請求項2】

前記表層の連続繊維基材が3層以下であることを特徴とする、請求項1に記載の繊維強 化樹脂。

【請求項3】

前記表層の連続繊維基材の総目付が700g/m²以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の繊維強化樹脂。

【請求項4】

前記表層の強化繊維が炭素繊維織物からなることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の繊維強化樹脂。

【請求項5】

前記ランダムマット層の総目付が 150 g/m^2 以下であることを特徴とする、請求項 $1\sim 4$ のいずれかに記載の繊維強化樹脂。

【請求項6】

前記ランダムマット層がガラス繊維からなることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の繊維強化樹脂。

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の繊維強化樹脂とコア材との積層構造を有する繊維強化 樹脂構造体。

【請求項8】

強化繊維と樹脂から構成される繊維強化樹脂の製造方法であって、強化繊維基材の少なくとも片側の表層の連続繊維基材の真下にランダムマット層を配置し、該強化繊維基材に 樹脂を注入、含浸することを特徴とする、繊維強化樹脂の製造方法。

【請求項9】

請求項2~6のいずれかに記載の繊維強化樹脂を製造する、請求項8の繊維強化樹脂の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】繊維強化樹脂およびその製造方法

【技術分野】

[0001]

本発明は、繊維強化樹脂(以下、FRP[Fiber Reinfoced Plastics]と略称することもある。)およびその製造方法に関し、特に、表面品位の向上をはかった繊維強化樹脂およびその製造方法に関する。

【背景技術】

[0002]

FRP、特にCFRP(炭素繊維強化樹脂)は軽量、かつ高い機械的性質を有する複合材料として様々な分野で利用されている。FRP成形方法の一つとして、型に強化繊維織物の積層基材等からなる強化繊維基材を載置し、型閉めの後、型内を減圧して液状樹脂を注入し、加熱硬化させるRTM成形法(レジントランスファーモールディング成形法)が知られている。また、このような従来の成形において、上下の賦形型で挟み込むことで、成形型に配設する前に事前に強化繊維基材にある程度の形状賦形して、そのまま強化繊維基材だけを成形面に直接配置する方法が提案されている(たとえば、特許文献1)。

【特許文献1】特開2003-305719号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0003]

上記のような従来の成形法において、注入、硬化される樹脂が、十分に行き渡って強化繊維基材に隅々まで含浸されていないと、ボイドやピンホール発生の原因となり、成形品の機械的特性を低下させたり、表面品位の低下を招くことになる。特に表面に、中でも意匠面側にボイドやピンホールが現れると、通常、樹脂を補充する等の補修を行っているが、この補修に手間がかかり、製造工程全体の効率を低下させることとなっている。

[0004]

このような意匠面の表面品位を損なうボイドやピンホールの発生を防止する対策として表層基材の上面にランダムマット層を設ける場合がある。このランダムマット層が最外層になるため「サーフェスマット」と呼ばれる由縁でもあり、特にプリプレグ/オートクレーブ硬化法、RFI(Risin Film Infusion)及びハンドレイアップ法などでは、時折適用されている。構成としては、後述の図1の表層基材2とランダムマット層3が全く入れ替った基材構成である。

[0005]

しかし、このような基材構成でRTM成形や真空成形等のように、ドライの基材に樹脂 流体を注入し、流動させて含浸させていく成形方法では、樹脂の流動によって気泡も流出 させる必要があり、どうしても樹脂流動性が低い箇所にはボイドが発生したり、気泡が残 留したままでピンホールとなり易い。

[0006]

上述のようなランダムマットをサーフェスマットとして用い、最外層に配置してRTM成形や真空成形方法でFRP成形した場合、ドライ基材の状態であるランダムマットが金型面に押し付けられ、低目付のランダムマットは、嵩高性がないため金型面とランダムマット間の隙間が非常に小さい。そのために、その隙間への樹脂流動が悪く、結果的にその箇所にボイドやピンホールが発生しやすい。このように、特にRTM成形方法や真空成形方法においては、最外層(表層の意匠面)にランダムマット層を設けてもボイドやピンホールの発生を防止することはできない。

[0007]

そこで本発明の課題は、上記のような現状に鑑み、樹脂を注入する工程で容易にかつ確 実に注入樹脂を所望の範囲全体にわたって良好に行き渡らせ、特に表面に、中でも意匠面 側に、ボイドやピンホールが生じないようにして表面品位の向上をはかった繊維強化樹脂 、およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0008]

上記課題を解決するために、本発明に係る繊維強化樹脂は、強化繊維と樹脂から構成される繊維強化樹脂であって、少なくとも片側の表層の連続繊維基材の真下がランダムマット層からなることを特徴とするものからなる。

[0009]

ランダムマット層は繊維配向がランダムで且つ低目付であることから樹脂の流動抵抗が低いため、このランダムマット層を設けることにより、比較的樹脂が流れやすい樹脂流路を形成することが可能となる。そして、このランダムマット層を少なくとも片側の表層の連続繊維基材の真下に配置することにより、樹脂注入の際に、とくにその表層近傍で良好な樹脂流れ、中でも表層の面に沿う方向の良好な樹脂流れを形成でき、ボイドとなる樹脂含浸不良部分の発生を防止して、成形品の表面を向上することができる。

[0010]

この繊維強化樹脂においては、上記表層の連続繊維基材が3層以下の積層形態であることが好ましい。あまり厚い連続繊維基材とすると、該基材を通してランダムマット層に樹脂が到達しにくくなったり、また、ランダムマット層中を良好に流動した樹脂が表層の連続繊維基材中に含浸されにくくなったりするおそれがあるので、表層の連続繊維基材の積層形態を3層以下とすることが好ましい。

[0011]

また、上記表層の連続繊維基材の総目付としては、700g/m²以下であることが好ましく、表面意匠性の点から平織や綾織、繻子織などの織物からなることが好ましい。また、これら織物の織り目にはピンホールの原因となる気泡が滞留し易いが、上述のように表面基材の真下にランダムマット層を配置することによって気泡を流出させ、ピンホールの発生を防ぐことが出来る。

$[0\ 0\ 1\ 2\]$

本発明における強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素高強度合成繊維等を用いることができ、とくに、炭素繊維やガラス繊維が好ましい。中でも、上記表層の強化繊維が炭素繊維織物からなることが好ましい。

[0013]

本発明に係るRTM成形法で使用する樹脂としては、粘度が低く強化繊維への含浸が容易な熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を形成するRIM用(Resin Injection Molding)モノマーなどが好適である。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、グアナミン樹脂、また、ビスマレイド・トリアジン樹脂等のポリイミド樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリジアリルフタレート樹脂、さらにメラミン樹脂やユリア樹脂やアミノ樹脂等が挙げられる。

$[0\ 0\ 1\ 4\]$

また、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11などのポリアミド、またはこれらポリアミドの共重合ポリアミド、また、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、またはこれらポリエステルの共重合ポリエステル、さらにポリカーボネート、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルファイド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリオレフィンなど、更にまた、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマーなどに代表される熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

[0015]

また、上記の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、ゴムから選ばれた複数をブレンドした樹脂を用いることもできる。

[0016]

中でも好ましい樹脂として、自動車用外板部材の意匠性に影響を与える成形時の熱収縮を抑える観点から、エポキシ樹脂が挙げられる。

[0017]

一般的に複合材料用エポキシ樹脂としては、主剤として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂が用いられる。一方、硬化剤としては、ジシアンジアミドにジクロロフェニルジメチル尿素を組み合わせた硬化剤系が作業性、物性等のバランスに優れている点で好適に使用されている。しかし、特に限定されるものではなく、ジアミノジフェニルスルホン、芳香族ジアミン、酸無水物ポリアミドなども使用できる。また、樹脂と前述の強化繊維の比率は、重量比率で20:80~70:30の範囲内が外板として適当な剛性を保持する点で好ましい。その中でもFRP構造体の熱収縮を低減させ、クラックの発生を抑えるという点から、エポキシ樹脂または熱可塑性樹脂やゴム成分などを配合した変性エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂がより適している。

[0018]

上記ランダムマット層の総目付としては、ランダムマット層が、とくに樹脂流動、含浸の際抵抗の小さい樹脂流路を形成するのを主目的に配置されるため、表層基材や強化繊維層基材より低い $150\,\mathrm{g/m^2}$ 以下であることが好ましい。このランダムマット層は、強化繊維層よりマトリックス樹脂の流動抵抗を低くすることによって該樹脂の流動性や含浸性を大幅に改善させ、ボイドやピンホールの発生を防止して表面品位を向上する役目を果たすものである。したがって、この目的を達成できる限り、FRPの強度や剛性等の機械的特性維持の面からは、殆ど強化繊維とはならないランダムマット層は多すぎることは好ましくなく、上記の如く総目付を $150\,\mathrm{g/m^2}$ 以下にすることが好ましい。

[0019]

また、このランダムマット層には炭素繊維やアラミド繊維でもよいが、比較的安価なガラス繊維を用いることができ、より好ましい。

[0020]

また、本発明に係る繊維強化樹脂は、上記のような繊維強化樹脂とコア材との積層構造を有する繊維強化樹脂構造体として構成することもできる。たとえば、コア材の両側に繊維強化樹脂層を配置したサンドイッチ構造の繊維強化樹脂構造体や、繊維強化樹脂層の片側にコア材を配置した繊維強化樹脂構造体に構成することができる。コア材としては、弾性体や発泡材、ハニカム材の使用が可能であり、軽量化のためには発泡材やハニカム材が好ましい。発泡材の材質としては特に限定されず、たとえば、ポリウレタンやアクリル、ポリスチレン、ポリイミド、塩化ビニル、フェノールなどの高分子材料のフォーム材などを使用できる。ハニカム材の材質としては特に限定されず、たとえば、アルミニウム合金、紙、アラミドペーパー等を使用することができる。

[0021]

本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法は、強化繊維と樹脂から構成される繊維強化樹脂の製造方法であって、強化繊維基材の少なくとも片側の表層の連続繊維基材の真下にランダムマット層を配置し、該強化繊維基材に樹脂を注入、含浸することを特徴とする方法からなる。この方法においては、上述したような各種の形態の繊維強化樹脂を製造することができる。

【発明の効果】

[0022]

本発明に係る繊維強化樹脂およびその製造方法によれば、少なくとも片側の表層の連続繊維基材の真下に該表層基材や強化繊維層基材より低目付のランダムマット層を配置したことにより、強化繊維基材に樹脂を注入、含浸する際に、流動抵抗の小さな、樹脂が流れやすい樹脂流路が形成され、且つ、繊維配向がランダムであることから注入樹脂が良好に隅々にまで行き渡って、ボイドやピンホール等の樹脂含浸不良に起因する欠陥の発生が防止される。とくに、表層直下にランダムマット層が配置されることにより、成形品の表面にこのような欠陥が発生することが効率よく防止され、成形品の表面品位、とくに意匠面の品位が効果的に向上される。

【発明を実施するための最良の形態】

[0023]

以下に、本発明の望ましい実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

まず、本発明の一実施態様に係る繊維強化樹脂の製造方法について、図6を参照して説明する。図6(a)に示すように、両面型の上型13には樹脂注入口15と吸引口16が設けられている。下型14は、樹脂注入用ランナー18と吸引用ランナー19を有し、キャビティの周囲にはシール溝20が形成されている。これら上下型13、14共に所定の温度まで加熱されている。下型14のキャビティ面に繊維強化基材としてのプリフォーム基材17を配置した後、上型13を降下して下型14と形成されるキャビティにセットする。このプリフォーム基材の構成として、本発明で規定したように、図1や図3に示すように表層の連続繊維基材の真下にランダムマット層を配設しておく。

[0024]

その状態で、図6(b)に示すように、樹脂タンク21に連通した樹脂注入経路23をバルブ22で閉鎖し、真空ポンプ24に連通する吸引経路26をバルブ25で開放する。そして、吸引経路26に通じる吸引口16、吸引用ランナー19を通してキャビティ内を真空吸引する。その後、吸引経路のバルブ25は開放した状態で、樹脂注入経路23のバルブ22を開放して、樹脂タンク21内のマトリックス樹脂をポンプで加圧しながら樹脂注入経路23を通して注入口15に注入し、樹脂注入用ランナー18からキャビティ内に加圧注入させる。樹脂がキャビティ全域に流動して、強化繊維基材17の全域に含浸し、余剰樹脂がキャビティ内、特に強化繊維基材内に残存していた気泡と共に吸引口16を通って吸引経路26に流出してきたら、吸引経路26のバルブ25を閉鎖して、樹脂圧(静圧)を暫く密閉されたキャビテイ内の樹脂にかけて、含浸を確実にする。そして、樹脂注入経路23のバルブ22を閉鎖して所定の時間の間、加熱状態を保持して樹脂を硬化させる。

[0025]

その後、図 6 (c) に示すように、上型 1 3 を上昇させて、下型 1 4 上に残された成形品 2 7 を脱型する。なお、本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法は、他にも真空成形法、プリプレグ/オートクレーブ硬化法、RFI (Resin Film Infusion)、セミプレグ/オーブン加熱硬化法などにも適用可能である。

【実施例】

[0026]

上記のような製造方法により、本発明に係る繊維強化樹脂を以下のように製造した。 実施例1

図1に示すように、繊維強化樹脂 1 を製造するに際し、意匠用として用いる東レ(株)製トレカT300織物(目付;200g/ m²)の1p1yを表層2(連続繊維基材)に配置し、その真下の層としてガラス繊維からなるランダムマット層3(目付;70g/ m²)を配置した。その下には、強化層としての3層構成の強化繊維基材4(東レ(株)製トレカT700織物;目付300g/ m²)を配置して、プリフォーム基材17を構成した。このプリフォーム基材17を用いて、図6(a)~図6(c)に示したRTM成形方法でCFRPを成形した。このときの、金型(上型13と下型14で構成)の温度は95℃で、60℃に保温されたエポキシ樹脂5を真空脱泡機能を有する樹脂タンク21より樹指圧0.6MPaに加圧し注入して成形した。尚、樹脂タンク21は、主剤のエポキシ樹脂月タンクと硬化剤用タンクから構成されている。

[0027]

上記RTM成形における樹脂流動状況を図6(b)のA部を拡大した図である図2に基づいて説明する。樹脂タンク21より流出されたエポキシ樹脂5は、樹脂注入口15を通って下型に設けられた樹脂注入用ランナー18に充填され、その後該ランナー18からキャビティとランナー18間に形成された隙間(1mm前後)であるフィルムゲートを経てキャビテイ内に流入していく。この時、樹脂は基材17の厚み方向の全域から流れ込むが、炭素繊維織物で構成される部位よりもガラス繊維のランダムマット層3の領域が基材より粗の状態であることから流動抵抗が低いため、ランダムマット層3の層を主体に流れ始

める。そこで、意匠用基材として配置した炭素繊維織物2は上型13に直接押しつけられるため、該織物2と上型13との隙間が殆ど無いため、注入された樹脂はその隙間よりも殆どがランダムマット層3から流動してきた樹脂が上型13方向に流れ込み、前記織物2と上型13との隙間へ流入していく。それによって、キャビティ内を真空吸引しても該織物2の織り目や該織物2と上型13との隙間に残存していた気泡8が流線5aから5bに至る流れによって、キャビティの外に排出された。特に、図5に示す様に、織物2を構成する経糸2cと緯糸2dとの交織点に抜けきらなかった残存気泡12が滞留しやすい。このような気泡が上記樹脂流れとともにキャビティ外に排出され、ボイドやピンホールの発生が防止された。

[0028]

実施例2

上述の実施例 1 は意匠面が片側だけの場合であったが、図 3 に示す様な繊維強化樹脂 6 を成形した。すなわち、複数面(図 3 では上下面)が意匠面であり共に高い表面品位を求められる場合でも、上述と同様に意匠面となる表面の強化繊維基材(2 a、2 b)の真下に目付が 3 0 g/m² のガラス繊維マットからなるランダムマット層(3 a、3 b)を配設して、上述と同様な条件で樹脂注入すると良い。図 6 (b)のA部を示す図である図 4 の通り、流線 5 a から 5 b に至る流れや、流線 5 c から 5 d に至る流れによって、表層用基材 2 a と上型 1 3、反対面の表層用基材 2 b と下型 1 4 とのそれぞれの隙間に効率よくランダムマット層 3 a や 3 b を流動してきた樹脂が流れ込み、隙間無く流れては滞留していた気泡 8、9 を排出しながら全体に樹脂が充満して含浸していった。したがって、表裏両面に対して、気泡が上記樹脂流れとともにキャビティ外に排出され、ボイドやピンホールの発生が防止された。

[0029]

実施例3

図7に示すように、中央にポリウレタン製フォームコア31を有し、その両面に東レ(株)製トレカT300織物(目付;300g/ m²)を複数層、強化層4a、4bとして積層し、更にその上にガラス繊維のランダムマット層3a、3b(目付;50g/ m²)をそれぞれ配置し、最外層となる各表層に東レ(株)製トレカT300織物(1ストランド;3K系、目付;200g/ m²)をそれぞれ配置した構成のサンドイッチ構造体を、図6(a)~図6(c)に示したRTM成形方法によって繊維強化樹脂30を成形した。金型(上型13、下型14)の温度は85℃に設定した。図における7a、7bは注入、含浸、硬化されたエポキシ樹脂を示している。結果、サンドイッチ構造を有するFRP構造体が、とくに良好な表面(両面)品位をもって成形できた。

[0030]

比較例

本発明の対比として、実施例1で表層2の真下に配置したガラス繊維からなるランダムマット層3を抜き取り、その他の表層及び強化繊維層の繊維構成は総て同一構成とした。また、FRP成形方法も実施例1と全く同一の成形条件でRTM成形した。

[0031]

成形結果は、樹脂流動抵抗が小さいランダムマット層が無いため、樹脂注入開始後、余 剰樹脂が吸引口16に流出して来るまでの時間が、実施例1に比べて、1.38倍長くかかったが、成形品は得られた。しかし、実施例1では見られなかったピンホールが図5(b)に示すように織り目や経糸と緯糸の交織点に数多く発生し、表面意匠性としては不良品であった。

【産業上の利用可能性】

[0032]

本発明に係る繊維強化樹脂およびその製造方法は、とくに意匠面を有するあらゆるFRP構造体に適用でき、容易に望ましい表面品位を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

[0033]

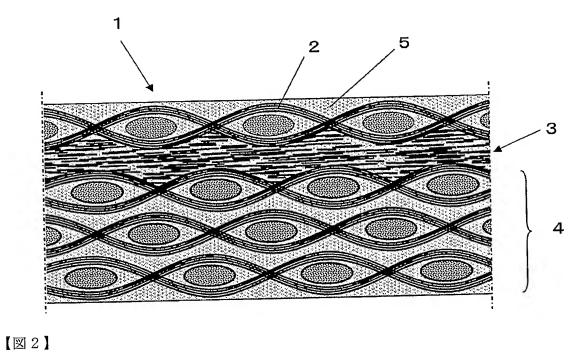
- 【図1】本発明に一実施態様に係る繊維強化樹脂のプリフォーム基材の構成を示す部 分断面図である。
- 【図2】図1の基材に樹脂を注入、含浸する際の様子を示す部分断面図である。
- 【図3】本発明に別の実施態様に係る繊維強化樹脂のプリフォーム基材の構成を示す部分断面図である。
- 【図4】図3の基材に樹脂を注入、含浸する際の様子を示す部分断面図である。
- 【図5】図1のプリフォーム基材の表層基材の部分断面図および平面図である。
- 【図6】本発明で使用可能な成形方法を示す概略構成図である。
- 【図7】本発明にさらに別の実施態様に係る繊維強化樹脂の構成を示す部分断面図である。

【符号の説明】

[0034]

- 1、6、30 繊維強化樹脂
- 2, 2 a、2 b 表層基材
- 3、3a、3b ランダムマット層
- 4、4a、4b 強化層を構成する強化繊維基材
- 5 a、5 b、5 c、5 d 樹脂流れの流線
- 5、7a、7b 樹脂
- 8、9、12 気泡
- 13 上型
- 14 下型
- 15 樹脂注入口
- 16 吸引口
- 17 プリフォーム基材
- 18 樹脂注入用ランナー
- 19 吸引用ランナー
- 20 シール溝
- 21 樹脂タンク
- 22、25 バルブ
- 23 樹脂注入経路
- 24 真空ポンプ
- 26 吸引経路
- 27 成形品
- 31 コア材

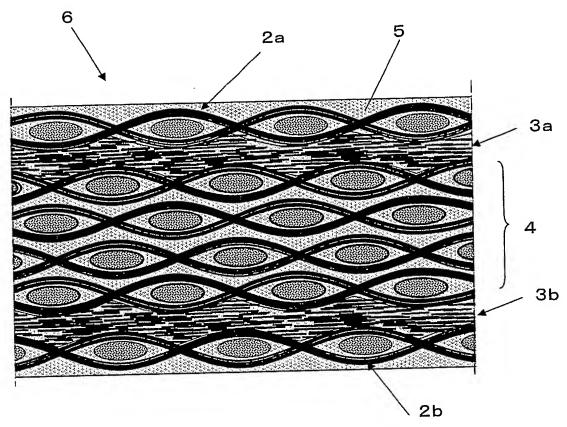
【書類名】図面【図1】

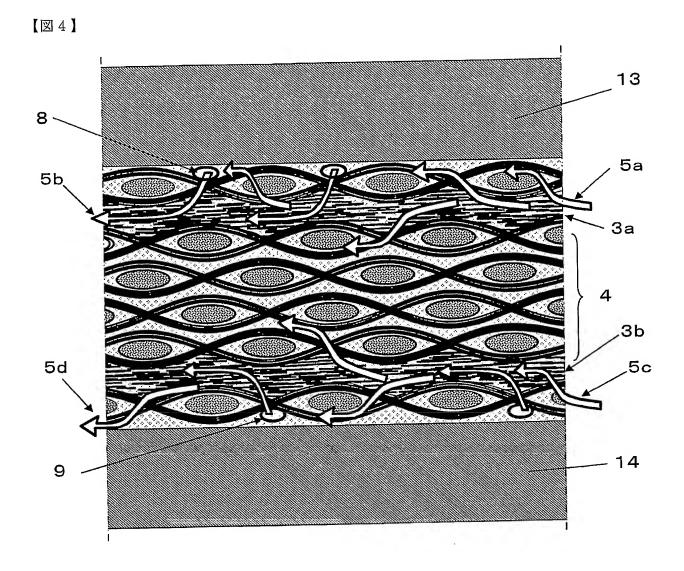


13 8 5b 3

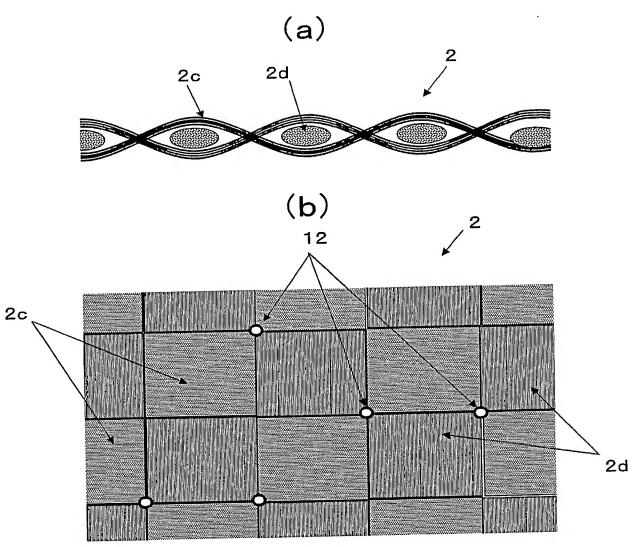
14



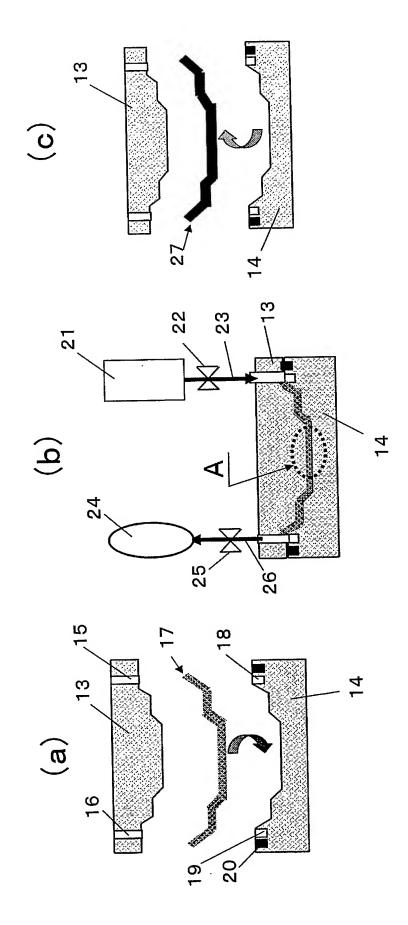




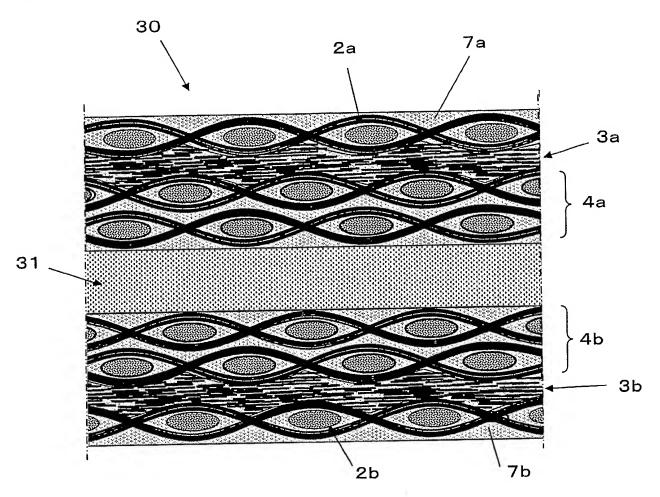




【図6】







【書類名】要約書

【要約】

【課題】特に表面に、中でも意匠面側に、ボイドやピンホールが生じないようにして表面 品位の向上をはかった繊維強化樹脂、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】強化繊維と樹脂から構成される繊維強化樹脂であって、少なくとも片側の表層の連続繊維基材の真下がランダムマット層からなることを特徴とする繊維強化樹脂、およびその製造方法。

【選択図】図2

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2004-039882

受付番号

5 0 4 0 0 2 5 3 3 2 4

書類名

特許願

担当官

第六担当上席 0095

作成日

平成16年 2月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 2月17日

特願2004-039882

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社